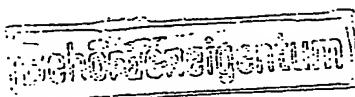


51

Int. Cl. 2:

C 08 G 18/00

19 BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



11

## Offenlegungsschrift

26 31 733

21

Aktenzeichen:

P 26 31 733.9

22

Anmeldetag:

15. 7. 76

43

Offenlegungstag:

10. 2. 77

30

Unionspriorität:

32 33 31

29. 7. 75 USA 600015

54

Bezeichnung:

Verfahren zur Förderung von Kondensations- und/oder Polymerisationsreaktionen von organischen Isocyanaten

71

Anmelder:

Air Products and Chemicals, Inc., Allentown, Pa. (V.St.A.)

74

Vertreter:

Stehmann, H., Dipl.-Ing.; Schweinzer, K., Dipl.-Phys. Dr.phil.; Rau, M., Dipl.-Ing. Dr.rer.nat.; Pat.-Anwälte, 8500 Nürnberg

72

Erfinder:

Bechara, Ibrahim Selim, Boothwan; Carroll, Felix Patrick, Chester; Holland, Dewey George, Chadds Ford; Mascioli, Rocco Lawrence, Pennell Manor, Media; Pa. (V.St.A.)

DT 26 31 733 A 1

BEST AVAILABLE COPY

DIPL.-ING. H. STEHMANN  
DIPL.-PHYS. DR. K. SCHWEINZER  
DIPL.-ING. DR. M. RAU  
PATENTANWÄLTE

85 NÜRNBERG 2  
ESSENWEINSTRASSE 4-6  
TEL: KANZLEI 0911/203727 PRIVAT: 774506  
TELEGRAMM-ADRESSE: STEHPATENT  
TELEX 04-23135  
BANKKONTEN:  
DEUTSCHE BANK AG. NÜRNBERG BLZ 76070012  
KONTO NR. 341164  
POSTSCHHECKONTO: NÜRNBERG 47081

2631733

Case 2129 (122-P-DT 02129)  
tM/th

Air Products and Chemicals, Inc.

---

Verfahren zur Förderung von Kondensations-  
und/oder Polymerisationsreaktionen von  
organischen Isocyanaten.

---

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Förderung von Kondensations- und/oder Polymerisationsreaktionen von organischen Isocyanaten bei der Herstellung von Urethan- bzw. Isocyanatgruppen aufweisenden Produkten und insbesondere die Verwendung von quartären Hydroxyalkylammoniumcarboxylatverbindungen als Katalysatoren zur Förderung von Reaktionen von organischen Isocyanaten, wie sie beispielsweise bei der Herstellung von Polyisocyanuraten und Polyurethanen ablaufen.

609886/1044

Bei das Auftragsverhältnis gilt die Gebührenordnung der Deutschen Patentanwaltskammer. - Gerichtsstand für Leistung und Zahlung: Nürnberg.  
Gespräche am Fernsprecher haben keine rechtsverbindliche Wirkung

2631733

Die Verwendung bestimmter quartärer Ammoniumverbindungen bei der Herstellung von Polyurethanharzen ist bereits beschrieben worden. Die Aktivität dieser Verbindungen hängt von ihrer Zersetzung unter Freisetzung der entsprechenden tertiären Amine ab. Typische quartäre Ammoniumverbindungen dieser Art sind die neutralen Salze, die man durch Umsetzung eines tertiären Amins, beispielsweise N-Methyl-morpholin, mit Essigsäureanhydrid erhält. Die quartären Salze dieser Art besitzen im allgemeinen eine geringere katalytische Wirkung als die tertiären Amine, von denen sie abgeleitet sind.

Es ist bereits eine Reihe von quartären Ammoniumbasen bekannt, die als Katalysatoren für Polyurethanreaktionen eingesetzt werden können, darunter Benzyltrimethylammoniumhydroxid und quartäre heterocyclische Ammoniumhydroxide, wie N-Methyl-pyridiniumhydroxid und Morpholinbasen, sowie die entsprechenden Alkoxide, Aryloxide und Aralkoxide, wie Benzyltrimethylammonium-methylat und -äthylat und Tetramethylammoniumphenolat. Es ist bereits vorgeschlagen worden, diese quartären Ammoniumbasen zusammen mit Verbindungen, die die Neutralisation der quartären Base bewirken können, in Polyurethanformulierungen zu verwenden, um Polyurethanschäume mit schwachem Geruch zu bilden.

Die Herstellung von quartären Hydroxyalkylbasen von Diaza-bicyclooctan und Imidazol durch Umsetzen des entsprechenden Diazins oder Diazols mit einem Alkylenoxid und Wasser ist bekannt. Das erhaltene quartäre Hydroxid kann dann unter Bildung von Salzen mit Mineralsäuren oder bestimmten organischen Säuren umgesetzt werden. Die Herstellung von N,N'-Bishydroxypropyl-diaza-bicyclooctan-dihydroxid und die Umwandlung dieser Substanz in die entsprechenden Salze durch Umsetzen mit Schwefelsäure, Kresol, Salicylsäure und Phosphorsäure ist ebenfalls beschrieben worden. Es ist bekannt, daß die Sulfate und Phosphate eine starke inhibierende Wirkung auf das Wachstum von gewissen Mikroorganismen, wie Hefen, Schimmelpilzen und Lactobacilli, ausüben. Es ist ebenfalls vorgeschlagen worden, das durch Umsetzen von

609886/1044

ORIGINAL INSPECTED

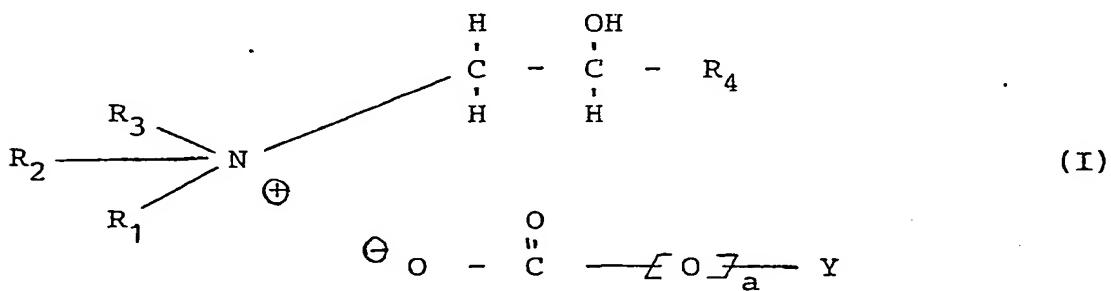
2-Methyl-imidazol mit Propylenoxid und Wasser erhaltene quartäre Hydroxid in das Acetatsalz umzuwandeln, das dann als Polymerisationspromotor bei Reaktionen zur Bildung von Polyurethanschäumen untersucht wurde, wozu es zusammen mit dem bekannten, stark aktiven Diazabicyclooctankatalysator eingesetzt wurde.

Es wurde bereits empfohlen, bei der Herstellung von mit Wasser aufgeschäumten Polyurethanschäumen aus Polyätherpolyolen, die überwiegend sekundäre Hydroxyendgruppen aufweisen, gegebenenfalls in Gegenwart von bekannten tertiären Aminkatalysatoren als Katalysatoren, bestimmte basische Verbindungen einzusetzen, wie die Hydroxide von Alkalimetallen oder Erdalkalimetallen oder von vollständig substituierten quartären Ammoniumgruppen oder Salze dieser Verbindungen. Unter den vorgeschlagenen quartären Ammoniumgruppen finden sich N-Methyl-pyridinium-, Benzyl-trimethylammonium- und Trimethylcyclohexylammonium-Gruppen, während als mögliche Salze Alkoholate, Phenolate, Carboxylate, Carbonate und andere Salze angegeben sind. Es wird nicht angegeben, daß diese quartären Ammoniumsalze für die Herstellung von Polyurethanen oder für andere Polyisocyanat-Reaktionen als Katalysatoren oder in anderer Weise eingesetzt werden können.

Es sind weiterhin Verfahren zur Synthese von bestimmten acyclischen quartären Hydroxyalkylammonium-alkoholaten und -phenolaten beschrieben worden, die unter anderem auch als Katalysatoren zur Herstellung von Polyurethan- und Polyurethan-polyisocyanurat-Schäumen eingesetzt werden können.

Es ist bekannt, daß Phenolate bestimmter cyclischer quartärer Ammoniumbasen, die eine an das Stickstoffatom des heterocyclischen Rings gebundene Hydroxyalkylgruppe aufweisen, Katalysatoren für Reaktionen darstellen, bei denen organische Isocyanate umgesetzt werden, beispielsweise bei der Bildung von Polyisocyanuraten, Polyurethanen und Polyurethan-polyisocyanurat-harzen.

Die Erfindung betrifft nun ein Verfahren zur Förderung von Kondensations- und/oder Polymerisationsreaktionen von organischen Isocyanaten bei der Herstellung von Urethan- bzw. Isocyanatgruppen aufweisenden Produkten, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man zur Förderung der Reaktion der organischen Isocyanate eine katalytische Menge eines quartären N-Hydroxy-alkyl-ammoniumsalzes der allgemeinen Formel I



verwendet, in der

a Null oder 1,

$\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$  und  $\text{R}_3$  unabhängig voneinander Alkylgruppen oder Hydroxyalkylgruppen mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, Cycloalkylgruppen mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen, Aralkylgruppen (beispielsweise Benzylgruppen), Arylgruppen (zum Beispiel Phenylgruppen), Alkenylgruppen mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen oder Alkinylgruppen mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen oder

$\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$  und  $\text{R}_3$  gemeinsam einen heterocyclischen Rest, wie einen Triäthylendiaminrest, einen Methyltriäthylen-diaminrest, einen Chinuclidinrest, einen N-Methyl-morpholinrest, einen N-Äthyl-morpholinrest oder einen N,N'-Dimethylpiperazinrest; ein Wasserstoffatom, eine Phenylgruppe, eine Alkylgruppe mit 1 bis 15 Kohlenstoffatomen, eine Alkenylgruppe mit 2 bis 15 Kohlenstoffatomen, eine Alkinylgruppe mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen,

eine Hydroxyalkylgruppe mit 1 bis 9 Kohlenstoffatomen, eine Ketoalkylgruppe mit insgesamt 3 bis 15 Kohlenstoffatomen oder eine Alkoxyalkylgruppe mit insgesamt 2 bis 20 Kohlenstoffatomen;  
Y ein Wasserstoffatom, eine Alkylgruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, eine Alkenylgruppe mit 2 bis 15 Kohlenstoffatomen, eine Cycloalkylgruppe mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, eine Phenylgruppe, eine Alkylphenylgruppe mit 1 bis 9 Kohlenstoffatomen in der Alkylgruppe oder den an den Phenylring gebundenen Gruppen, eine Benzylgruppe, eine Alkylbenzylgruppe mit 1 bis 9 Kohlenstoffatomen in der Alkylgruppe oder den an den Ring gebundenen Gruppen, oder eine Gruppe der folgenden allgemeinen Formel  $\text{CH}_{(3-b)}^{\text{Z}}_{(b)}$

bedeuten, worin

b eine Zahl mit einem Wert von 1 bis 3 und  
Z eine Hydroxygruppe, eine Cyanogruppe, ein Chloratom, eine Alkoxygruppe mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, eine Phenylgruppe oder eine Methoxyphenylgruppe

darstellen, oder

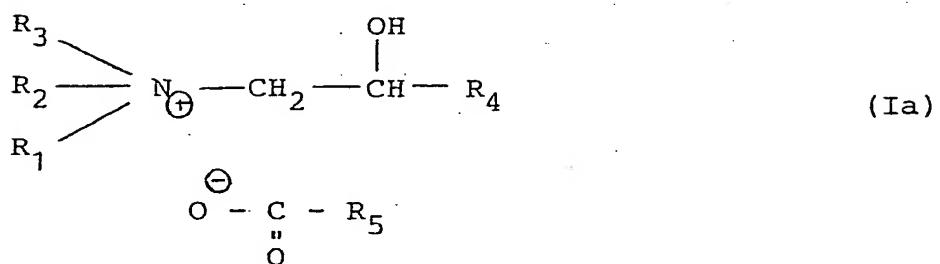
Z eine Gruppe der allgemeinen Formel  
 $(\text{CH}_2)_d^{\text{COOR}}$  darstellt, in der

d eine Zahl mit einem Wert von Null bis 4 und

R ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe mit bis zu 20 Kohlenstoffatomen

bedeuten.

Die bevorzugten erfindungsgemäßen Verbindungen sind die Verbindungen der folgenden allgemeinen Formel Ia



in der

$\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$ ,  $\text{R}_3$  und  $\text{R}_4$  die oben angegebenen Bedeutungen besitzen und  $\text{R}_5$  ein Wasserstoffatom, eine Alkylgruppe mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, eine Alkenylgruppe mit 2 bis 15 Kohlenstoffatomen, eine Benzylgruppe oder eine Methoxybenzylgruppe darstellt.

Besonders bevorzugt sind die Hydroxypropyl-trimethylammoniumsalze von Ameisensäure und Fettsäuren mit bis zu 10 Kohlenstoffatomen, einschließlich der Salze der Hexansäure (Capronsäure), der Octansäure und der verschiedenen Decansäuren.

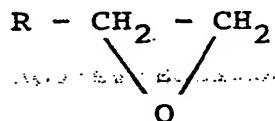
Vorzugsweise erhält man die oben beschriebenen erfindungsgemäßen quartären Hydroxyalkyl-ammonium-carbonsäuresalze durch Umsetzen eines tertiären Amins mit einem Alkylenoxid in Gegenwart der entsprechenden Carbonsäure. Wenn die entsprechende Ammoniumverbindung im Handel erhältlich ist, wie es beispielsweise auf das Hydroxid zutrifft, kann das gewünschte Carboxylat direkt durch Umsetzen der quartären Ammoniumbase mit der gewünschten Carbonsäure erreicht werden. Obwohl viele der erfindungsgemäßen Verbindungen noch nicht hergestellt worden sind, ist festzuhalten, daß bestimmte quartäre Salze der obigen allgemeinen Formel I, insbesondere die Cholinsalze von organischen Säuren, bereits als pharmazeutisch verwendbare Verbindungen beschrieben worden sind. Andere Di-(hydroxyalkyl)-Verbindungen der allge-

meinen Formel I wurden bereits als Emulgatoren, Netzmittel und dergleichen empfohlen. Keine dieser Vorveröffentlichungen legt jedoch die vorteilhafte Verwendung dieser Verbindungen als Katalysatoren für durch Basen katalysierte Reaktionen der beschriebenen Art nahe.

Viele der für die Herstellung von Isocyanuratharzen vorgeschlagenen bekannten Katalysatoren fördern eine zu schnelle Reaktion des Polyols mit dem Isocyanat auf Kosten der Trimerisierung des Isocyanats zu der gewünschten Isocyanuratstruktur. Dieser Nachteil wird durch die erfindungsgemäß eingesetzten Katalysatoren beseitigt, da die Anwesenheit der Hydroxyalkylgruppe in dem Kation die Aktivität des quartären Ammoniumkatalysators derart beeinflußt, daß das gewünschte Ausmaß der Isocyanat-Polymerisation erreicht wird.

Als tertiäre Amine, die durch Umsetzen mit dem Alkylenoxid und der Carbonsäure zur Herstellung der erfindungsgemäß verwendeten Verbindungen eingesetzt werden können, kann man jene Amine nennen, die Null bis 3 Hydroxyalkylgruppen und ein oder mehrere Alkylgruppen, Cycloalkylgruppen oder Arylgruppen an das Stickstoffatom gebunden aufweisen. Besonders bevorzugte tertiäre Amine dieser Art sind unter anderem Trimethylamin, N-Dimethyl-N-hydroxyäthylamin, N-Benzyl-N-dimethylamin, N-Di-(hydroxyäthyl)-N-phenylamin, Triäthanolamin, N-Cyclohexyl-N-dimethylamin, N-Methylmorpholin, Triäthylendiamin und Chinuclidin.

Von den Alkylenoxiden, die mit den obigen tertiären Aminen und anderen tertiären Aminen umgesetzt worden sind, ist besonders hervorzuheben Äthylenoxid, Propylenoxid, Styroloxid, Glycidol und Alkylenoxide mit längeren Ketten (die im Handel unter der Bezeichnung "Nedox" von der Ashland Chemical Company erhältlich sind) der allgemeinen Formel



609886/1044

2631733

in der R für eine langkettige Alkylgruppe oder eine Mischung solcher Gruppen mit bis zu 15 Kohlenstoffatomen steht.

Das Anion des gewünschten quartären Ammoniumsalzes kann durch irgendeine Carbonsäure gestellt werden. So erhält man die Verbindungen der obigen allgemeinen Formel I mit Fettsäuren mit kurzer bis langer Kette, mit substituierten aliphatischen Säuren und mit aromatischen Carbonsäuren. Besonders bevorzugte Säuren sind Ameisensäure, Essigsäure, Hexansäure sowie die geradkettigen oder verzweigten Heptansäuren, Octansäuren, Decansäuren und Hexadecansäuren; Neosäuren, wie 3,3-Dimethyl-butan-säure; ungesättigte aliphatische Säuren, wie Ölsäure, Acrylsäure, Methacrylsäure, Undecensäure und aromatische Säuren, wie Benzoësäure, Phenylessigsäure und Salicylsäure.

Durch Carbonylierung der entsprechenden quartären Ammonium-alkoholate oder -phenolate mit  $\text{CO}_2$  kann man Alkylkohlensäuresalze bzw. Phenylkohlensäuresalze bilden.

Bei dem üblichen Verfahren zur Herstellung der gewünschten Hydroxyalkylammoniumverbindungen vermischt man äquivalente Mengen eines tertiären Amins, einer Carbonsäure und eines Alkylenoxids, was man vorzugsweise in einem geeigneten Lösungsmittel, wie Dipropylenglykol, durchführt. Die Reaktion wird bei einer Temperatur im Bereich von 25 bis 60°C und bei etwa Atmosphärendruck durchgeführt, obwohl man gewünschtenfalls auch bei höheren Drücken arbeiten kann, beispielsweise bei Drücken von bis zu 35 Atmosphären. Das folgende Beispiel 1 verdeutlicht eine typische Herstellungsweise. Bei den weiteren Beispielen wird im allgemeinen die gleiche Verfahrensweise angewandt, wobei geringfügige Änderungen hinsichtlich der Temperatur, der Auswahl des Lösungsmittels oder der Anwendung des Lösungsmittels überhaupt möglich sind.

609886/1044

Beispiel 1

Man beschickt einen mit einem Rührer, einem Rückflußkühler und einem Tropftrichter ausgerüsteten Kolben mit 232 g Dipropylen-glykol (DPG) und 90 g Eisessig. In diese Mischung leitet man Triäthylamin ein, bis sich eine Gewichtszunahme von 87 g feststellen lässt. Dann gibt man langsam unter Rühren bei 25°C 87 g Propylenoxid zu. Nach Beendigung der Propylenoxidzugabe röhrt man die Mischung bei Raumtemperatur über Nacht und zieht dann im Vakuum während 6 Stunden bei 45°C die nichtumgesetzten flüchtigen Materialien ab. Es bleibt ein Rückstand mit einem Gewicht von 484 g zurück.

Die Titration des Rückstandes zeigt, daß 50,4 Gew.-% des quartären Amins erhalten worden sind, während theoretisch 52,5% möglich sind. Das kernmagnetische Resonanzspektrum zeigt, daß dieses Produkt 45,5 Mol-% quartäres Amin und 53,5 Mol-% Dipropylen-glykol enthält.

Beispiele 2 bis 6

Unter Anwendung der oben beschriebenen Verfahrensweise bereitet man weitere Verbindungen. Die hierfür eingesetzten Reaktions-teilnehmer und Lösungsmittel sind ebenso wie die erhaltenen Aus-beuten in der folgenden Tabelle I zusammengestellt.

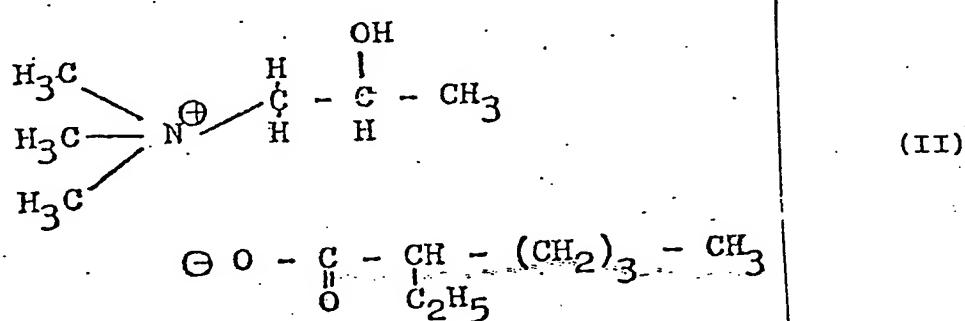
Tabelle I

Beispiel	Amin	Säure	Alkylengoxid	Lösungsmittel	NMR-Analyse			
					Mol-% quar- tärer Stick- stoff	Mol-% tertiärer Stick- stoff	Mol-% Dipropy- len- glykol	Mol-% Stick- stoff
1	Trimethylamin	Essigsäure	Propylenoxid	Dipropylenglykol	46,5	0,00	53,5	
2	Trimethylamin	Ameisensäure	Propylenoxid	Dipropylenglykol	41,5	0,00	58,5	
3	Chinuclidin	Essigsäure	Glycidol	Dipropylenglykol	38,1	0,00	61,9	
4	Triäthylen- diamin	Ameisensäure	Propylenoxid	keines	55,0 bis 29,0 mono	0,00	16,0*	
5	N-Methylmorpho- lin	Cyanessigsäure	Propylenoxid	Dipropylenglykol	30,6	22,2	47	
6	Trimethylamin	Dichlor- essigsäure	Athylengoxid	Wasser und Methanol	100	0,0	0,0	

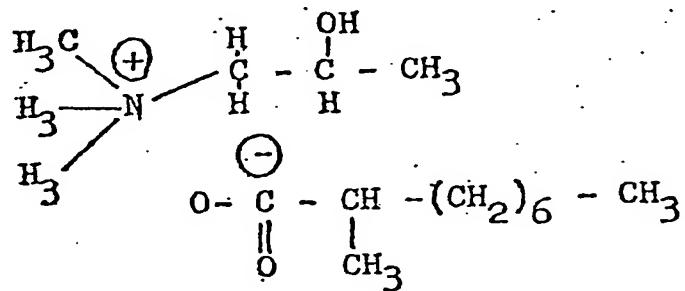
\* Wahrscheinlich durch Hydrolyse von Propylenoxid gebildetes Propylenglykol.

Beispiel 7

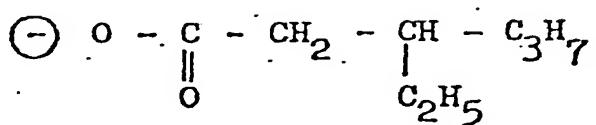
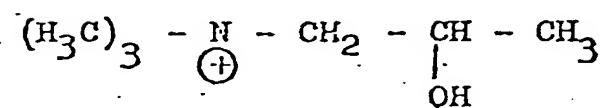
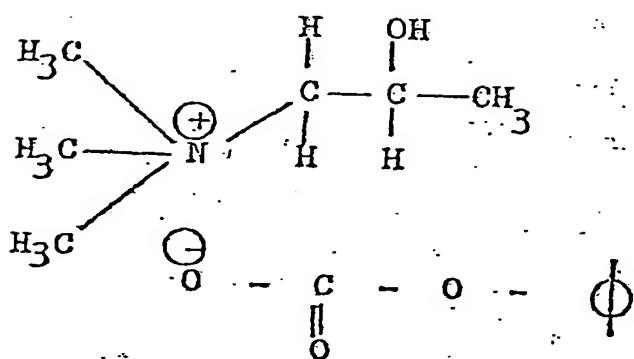
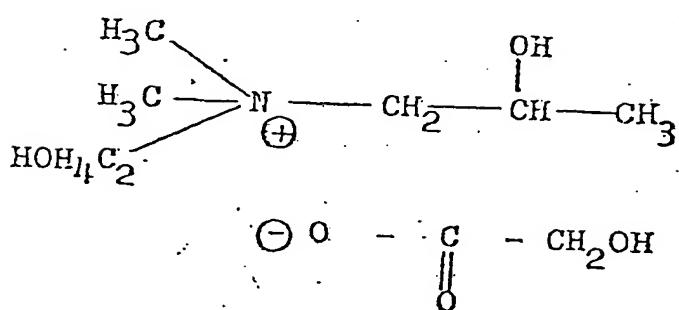
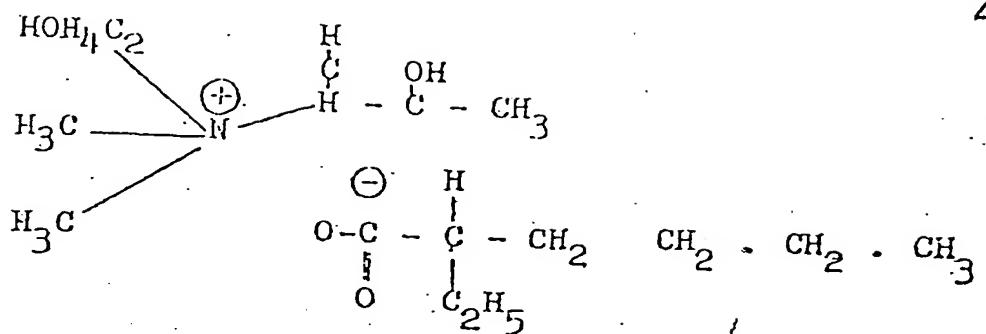
In einen Kolben, der etwa 1 Mol (144 g) 2-Äthyl-hexansäure enthält, leitet man Trimethylamin ein, bis eine solche Gewichtszunahme erreicht ist, die 1 Mol des Amins entspricht (60 g). Dann versetzt man die Mischung mit etwa 1 Mol (58 g) Propylenoxid und röhrt während 18 Stunden. Die erhaltene klare und viskose Flüssigkeit wird über das kernmagnetische Resonanzspektrum (NMR) analysiert, wobei sich zeigt, daß sie im wesentlichen aus Trimethyl-N-2-hydroxypropyl-ammonium-2-äthyl-hexanoat der folgenden Formel II besteht.



Weitere erfundungsgemäß geeignete, nach dem oben beschriebenen Verfahren hergestellte quartäre Ammoniumverbindungen entsprechen den folgenden Formeln:

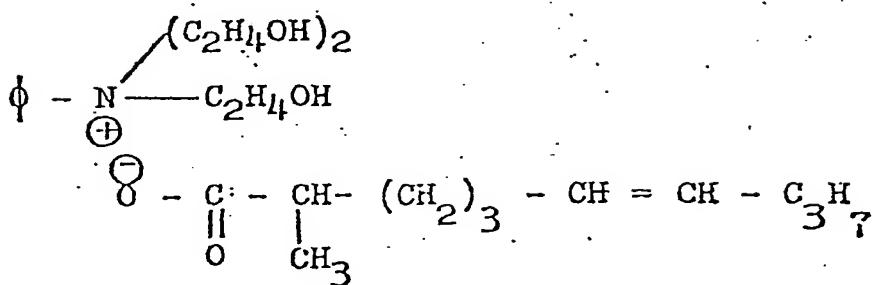
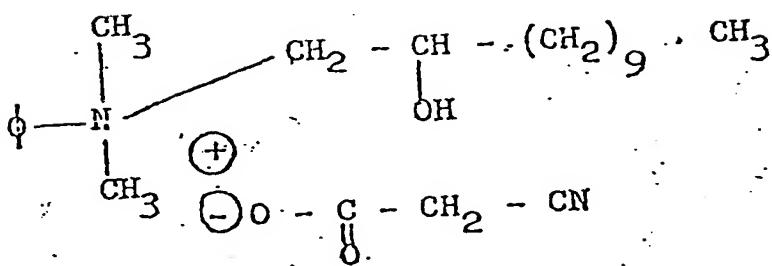
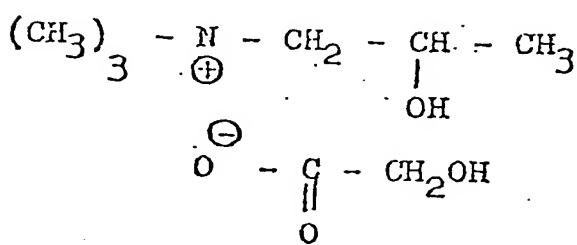
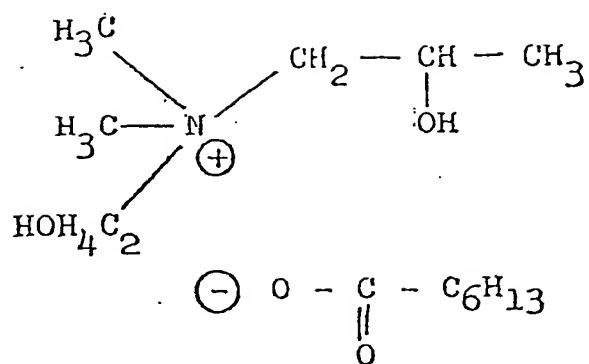


2631733

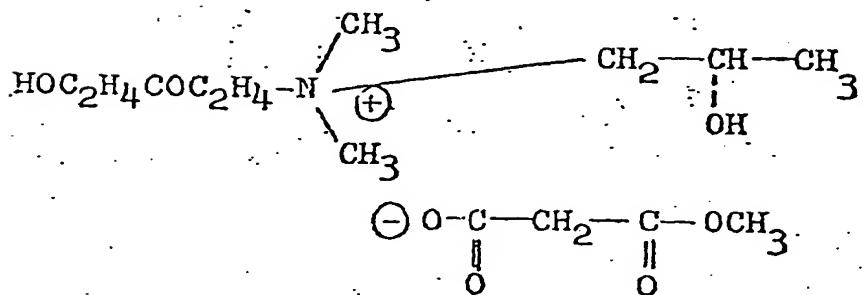
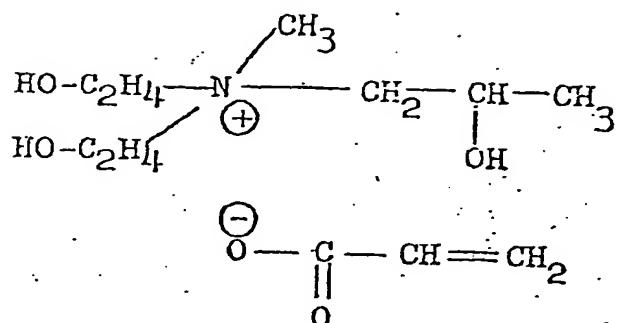
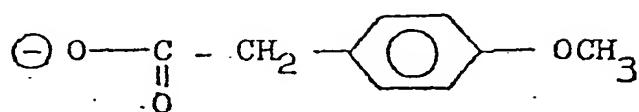
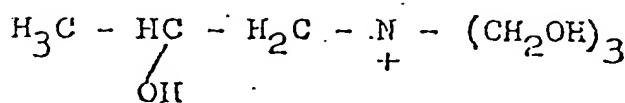
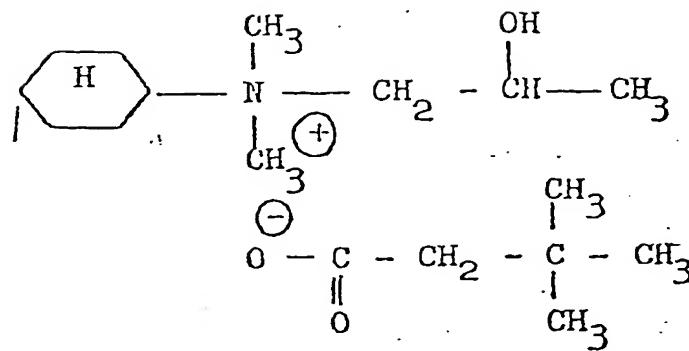


609886 / 1044

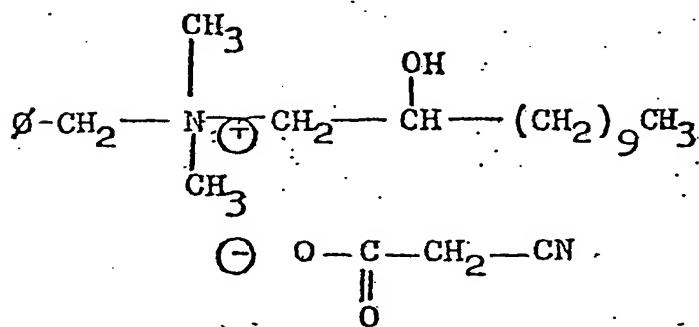
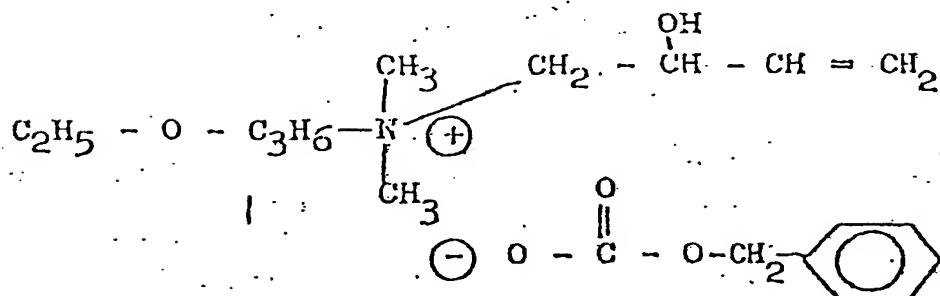
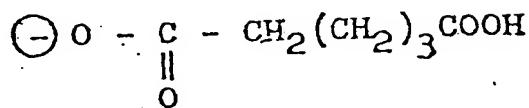
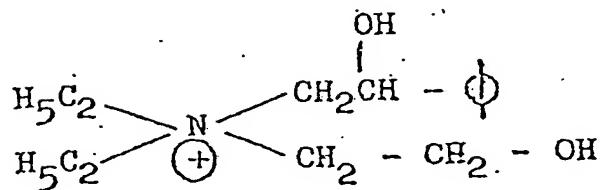
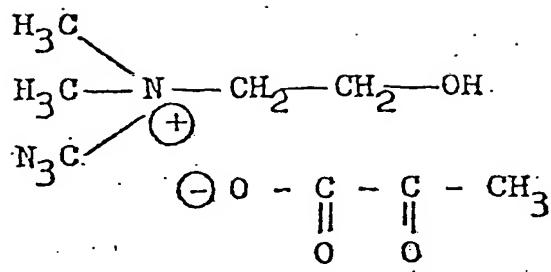
2631733



609886 / 1044

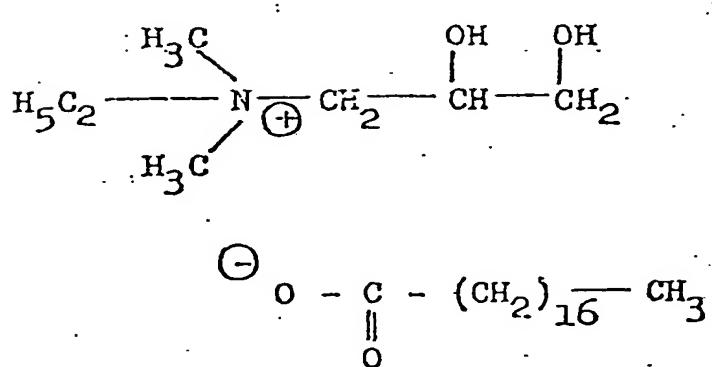
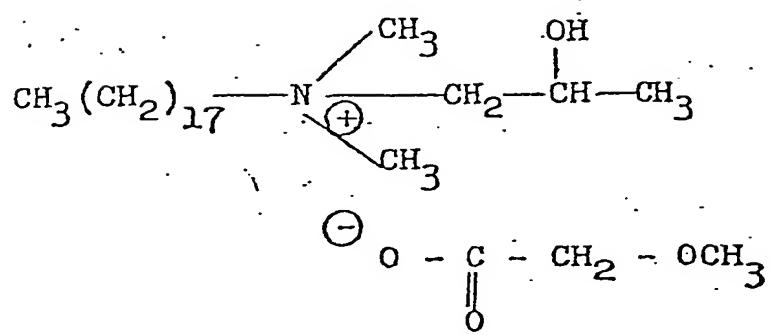
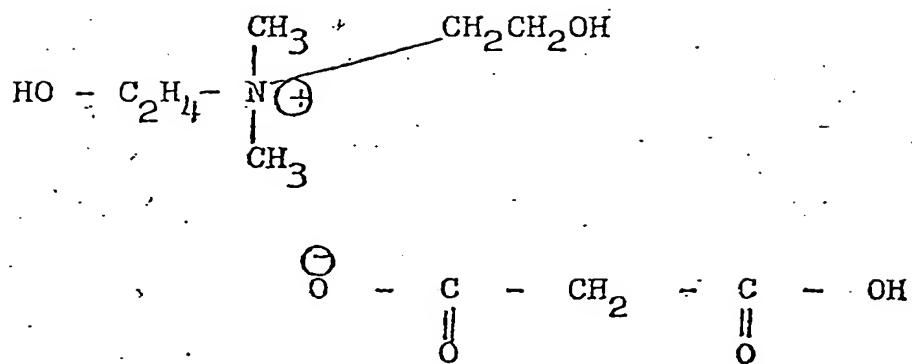


2631733



609886 / 1044

2631733



609886 / 1044

Es versteht sich, daß die oben angegebenen Verbindungen lediglich bevorzugte repräsentative Vertreter der großen Vielzahl von neuen quartären Hydroxyalkylammonium-carboxylaten und -hydrocarbylcarbonaten darstellen, die hergestellt und für das erfindungsgemäße Verfahren eingesetzt werden können. Man kann irgendeines der in den obigen Beispielen angegebenen tertiären Amine mit einem Alkylenoxid und irgendeiner substituierten oder unsubstituierten Carbonsäure der obigen Art zusetzen, so daß man Verbindungen der obigen allgemeinen Formel I erhält, die als Katalysatoren für die Umsetzung von organischen Isocyanaten zur Herstellung von Polyurethanen und Isocyanurat-Harzen geeignet sind.

Bei den genannten Reaktionen kann man irgendwelche Lösungsmittel einsetzen, wie Wasser, Alkohole oder Glykole.

Die genannten quartären Hydroxyalkylammoniumcarboxylate können erfindungsgemäß als Katalysatoren für Reaktionen von organischen Isocyanaten verwendet werden, beispielsweise bei der Herstellung von Polyurethanen und Polyisocyanuraten. Diese quartären Verbindungen können als solche oder als ergänzende Katalysatoren zusammen mit Alkalimetallsalzen von Carbonsäuren oder Kohlensäure oder mit Alkalimetallsalzen von Thiocarbonaten und Kronenäthern eingesetzt werden. Sie können auch als Cokatalysatoren zusammen mit den gut bekannten tertiären Aminen eingesetzt werden, die sich für die Reaktion von Isocyanaten als aktiv erwiesen haben, wie beispielsweise Triäthylendiamin, N-Äthyl-morpholin, Hexahydrotriazine, 2,4,6-Tris(dimethylamino-methyl)-phenol, tertiäre Alkanolamine und deren Salze mit Säuren. Die erfindungsgemäßen quartären Verbindungen können auch als Cokatalysatoren zusammen mit metallorganischen Katalysatoren, wie den von Zinn, Antimon oder Blei abgeleiteten, und mit den bekannten Phosphinkatalysatoren verwendet werden.

Das folgende Beispiel verdeutlicht die Wirkung der quartären Ammoniumcarboxylate auf die Trimerisation von Isocyanaten.

Beispiel 8

Man versetzt 20 Gewichtsteile Phenylisocyanat mit 0,3 Teilen der Verbindung von Beispiel 7 (Formel II). Beim Schütteln der Mischung kommt die Reaktion augenblicklich in Gang, wobei man eine verfestigte Masse erhält. Die feste Masse wird mit Toluol gewaschen und dann gewogen, wobei sich zeigt, daß eine Ausbeute erzielt worden ist, die etwa 93,6% des Gesamtgewichts der eingesetzten Reaktionsteilnehmer entspricht. Der Schmelzpunkt des Materials beträgt 285°C (Literaturschmelzpunkt von Triphenyl-isocyanurat = 284°C). Das Infrarotspektrum des Produkts, das mit Hilfe eines Kaliumbromid-Preßlings aufgenommen wurde, zeigt die unverwechselbaren Isocyanurat-Banden bei 1410 bis 1420 cm<sup>-1</sup> und bei 1680 bis 1700 cm<sup>-1</sup>.

Das folgende Beispiel verdeutlicht die katalytische Wirkung von verschiedenen quartären Hydroxyalkylammoniumsalzen (-carbonylaten) bei mehreren Ansätzen, bei denen eine typische Isocyanuratformulierung zur Herstellung von geschäumten Harzen eingesetzt wird.

Beispiel 9

Aus den folgenden Bestandteilen bereitet man eine Polyisocyanurat-Vormischung:

Gewichtsteile

4,4'-Methylen-bisphenyl-isocyanat  
(das eine Funktionalität von etwa  
2,7 aufweist und 31,5% NCO enthält;  
Mondur MR ®) 100

Polyol auf der Grundlage von  
Saccharose und Propylenoxid mit  
einem Äquivalentgewicht von etwa  
160 und einem Molekulargewicht  
von 700 bis 900 (Voranol ® RS-350) 20

Gewichtsteile

Monofluor-trichlor-äthan (Genetron ® 11SBA)	20
Oberflächenaktives Silicon (enthaltend Polysiloxan- polyoxyalkylen-Block- copolymere, US-PS 2 834 748 und 2 917 480) (Silicone DC-193)	1,5
Katalysator	1,5.

Man vermischt den Katalysator mit den anderen Bestandteilen und röhrt die Mischung schnell während 10 Sekunden, füllt sie dann in eine Wanne ausreichender Größe ein und bestimmt für jeden der angewandten Katalysatoren die Gelzeit und die Steigzeit. Die erhaltenen Ergebnisse und die verwendeten Katalysatoren sind in der folgenden Tabelle II zusammengestellt.

Tabelle II

Katalysator	Gelzeit (Sek)	Steigzeit (Sek)
a) N,N-Dimethyl-N-hydroxyäthyl-N- 2-hydroxypropyl-ammonium-hexanoat	35	65
b) Trimethyl-N-2-hydroxypropyl- ammonium-hexadecanoat	30	53
c) Trimethyl-N-2-hydroxypropyl- ammonium-2-äthylhexanoat	35	57
d) Trimethyl-N-2-hydroxypropyl- ammonium-phenylcarbonat (50% in Dipropylenglykol)	25	45

Gewisse der erfindungsgemäßen quartären Ammoniumverbindungen können als Katalysatoren mit verzögerter Wirkung für die Herstellung von geschäumten Polyurethan- und Polyisocyanurat-Harzen verwendet werden. Dieser Sachverhalt ergibt sich aus dem folgenden Beispiel.

Beispiel 10

Man verwendet die in Beispiel 9 beschriebene Formulierung und setzt als Katalysator 2 Gewichtsteile N,N-Dimethyl-N-hydroxyäthyl-N-2-hydroxypropyl-ammonium-glykolat ein. Es lässt sich keine Schäumwirkung erkennen. Man bereitet die gleiche Vormischung und führt sie während 5 Minuten in einen auf 121,1°C erhitzten Ofen ein, wobei man einen guten Schaum erhält.

Die erfindungsgemäßen Katalysatoren können auch in Standardformulierungen für steife und flexible Polyurethanschäume verwendet werden. Beispiele hierfür sind im folgenden angegeben.

Beispiel 11

Gewichtsteile

Mischung aus einem Propylenoxid-propanol-Derivat von Saccharose und einem Alkylenoxidderivat von Äthylendiamin mit einem Molekulargewicht von etwa 800 (vgl. US-PS 3 153 002; Selectrofoam® 6404 von der Pittsburgh Plate Glass Company)

109

Oberflächenaktives Silicon (enthaltend Polysiloxan-polyoxyalkylen-Blockpolymere; US-PS 2 834 748 und 2 917 480; Silicon DC-193)

1,5

Undestilliertes Toluoldiisocyanat in Form einer dunklen, bräunlichen Flüssigkeit mit einem NCO-Gehalt von 38,75 bis 39,75%, einem Aminäquivalent von 105,5 bis 108 und einer Viskosität bei 25°C von 15 bis 75 cP (Hylene® TIC)

105

609886 / 1044

2631733

Gewichts-  
teile

Trichlorfluormethan	47
Katalysator	1,0

Die im folgenden Beispiel angegebene Formulierung stellt ein Beispiel für einen flexiblen One-shot-Polyurethanschaum dar.

Beispiel 12

Gewichts-  
teile

Propylenoxidaddukt von Glycerin (OH = 56, MG = 3000) (Voranol <sup>®</sup> CP3000)	100
Oberflächenaktives Polyalkylenoxid-polysiloxan (Silicone <sup>®</sup> L-520 der Union Carbide and Chemical Company)	1,2
Wasser	3,6
Zinn(II)-octoat (T-9 Catalyst)	0,25
Mischung aus Toluylen-2,4- und Toluylen-2,6- diisocyanat (Hylene <sup>®</sup> TM80-20)	45,5
Quartärer Katalysator	0,5

Beispiel 13

Die folgende Polyisocyanurat-Formulierung wird zur Bewertung  
der in der folgenden Tabelle III angegebenen Katalysatoren ein-  
gesetzt.

Bestandteil A

Gewichts-  
teile

Polyol auf der Grundlage von Saccharose und Propylenoxid mit einem Äquivalentgewicht von etwa 160 und einem Molekulargewicht von 700 bis 900 (Voranol <sup>®</sup> RS-350)	24,0
Treimittel (R11-sba)	25,0

609886 / 1044

Bestandteil A

Gewichts-  
teile

Oberflächenaktives Silicon (das Polysilixan-polyoxyalkylen-Blockcopolymere enthält, US-PS 2 834 748 und 2 917 480; Silicone D.C. 193)	1,5
2-(Trisdichlorpropyl)phosphat (Fyrol)	10,0

Bestandteil B

4,4'-Methylen-bisphenylisocyanat, das eine Funktionalität von etwa 2,7 aufweist und 31,5% NCO enthält (Mondur <sup>®</sup> MR)	100,0
---	-------

Man wiegt 121,0 g des Bestandteils A in einen Behälter mit einem Fassungsvermögen von etwa 1 l ein, gibt dann 1,5 bis 3,0 g des Katalysators zu und röhrt die Mischung während 5 Sekunden mit einem Hochgeschwindigkeitsmischer. Die gerührte Mischung versetzt man dann mit 200 g des Bestandteils B, röhrt die Mischung erneut während etwa 10 Sekunden mechanisch und gießt sie dann in einen Behälter mit einem Fassungsvermögen von 3,79 l (1 Gallone). Dann werden die Cremezeit, die Initiationszeit, die Faden-Gelzeit, die Zeit bis zum Zeitpunkt der Klebfreiheit (Klebfreizeit) und die Steigzeit ermittelt. Die hierbei erhaltenen Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle III zusammengestellt.

Tabelle III

Katalysator von Beispiel	Katalysatormenge (Gew.-% auf das Isocyanat bezogen)	Grenzezeit (Sek.)	Initiationszeit (Sek.)	Gelzeit (Sek.)	Klebfreizeit (Sek.)	Steigzeit (Sek.)
1	1,0	30	34	50	63	80
	1,5	17	19	25	32	40
2	1,0	31	37	47	55	74
	1,5	29	32	36	42	57
3	1,5	19	23	37	53	69
	3,0	8	12	17	20	31
4	1,5	45	55	100	110	140
	3,0	20	23	60	73	100

609886 / 1044

Beispiel 14

Es werden die Wirkungen von verschiedenen Katalysatoren auf die Herstellung von starren Polyurethanschäumen untersucht, wobei die folgende Formulierung verwendet wird:

<u>Bestandteil A</u>	<u>Gewichtsteile</u>
a) Chloriertes Polyol für starre Schäume (enthaltend 47 Gew.-% chemisch gebundenes Chlor; Hydroxylzahl = $365 \pm 10$ ; Säurezahl = 0,8; Viskosität bei $25^\circ\text{C}$ = 100 000 cP; Dichte = 1,5 g/cm <sup>3</sup> ) (Thermolin <sup>(R)</sup> RF 230)	107,5
b) Hochreaktives Aminpolyol (mit einer Hydroxyl- zahl von $600 \pm 10$ ; einem pH-Wert von $11,5 \pm 1$ und einem Wassergehalt von 0,1 Gew.-%) (Poly GX-431)	20,0
Monofluortrichloräthan (Genetron <sup>(P)</sup> 11SBA)	30,0
c) Zellstabilisator (mit einer Brookfield-Viskosität bei $23,3^\circ\text{C}$ von 2000 cP; Dichte = 1,036 g/cm <sup>3</sup> ; Stockpunkt = unterhalb $0^\circ\text{C}$ ) (LK-221 <sup>(R)</sup> , hergestellt von der Firma Air Products and Chemicals, Incorporated)	1,5
d) Dialkylzinnmercaptid (Dichte = 1,19 g/cm <sup>3</sup> , Viskosität bei $23,85^\circ\text{C}$ = 50 cP) (TM 181)	0,2
Katalysator	in der ange- gebenen Menge

Bestandteil B

4,4'-Methylen-bisphenylisocyanat (Funktionalität  
= etwa 2,7, 31,5% NCO) (Mondur <sup>(R)</sup> MR) 123,0.

2631733

Nach dem üblichen "One-shot"-Verfahren bereitet man Schäume. Die eingesetzten Katalysatoren, die verwendeten Mengenverhältnisse und die erzielten Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle IV zusammengestellt. Die Schäume wurden auch hinsichtlich ihrer Bröckeligkeit und ihrer Dichte untersucht. Die hierbei erhaltenen Ergebnisse sowie die Ergebnisse eines Kontrollversuches unter Anwendung eines typischen tertiären Aminkatalysators sind ebenfalls in der folgenden Tabelle IV zusammengestellt.

609886/1044

Tabelle IV

Katalysator	Konzentration (php)	Creme- zeit (Sek)	Klebfrei- zeit (sek)	Steig- zeit (Sek)	Dichte (kg/m <sup>3</sup> )	Oberflächen- bröckligkeit	Prozentuale Bröckligkeit, (bestimmt nach 10 Minuten mit der Würfel- methode )
N,N-Dimethylcyclo- hexylamin (Kontrolle)	{ 0,8 1,0	13 8	17 12	20 18	25 20	32,04 31,56	VS* VS
Trimethyl- N-2-hydroxy- propyl- ammonium- formiat	{ 0,2 0,3	15 13	18 15	33 27	44 32	33,48 33,0	M** M
Trimethyl- N-2-hydroxy- propyl- ammonium- formiat	{ 0,4 0,2 0,3 0,4	12 15 13 12	16 18 15 16	20 30 27 20	26 40 40 26	32,52 34,92 33,96 33,16	M VS VS VS
Trimethyl- N-2-hydroxy- propyl-ammonium- 2-Butyl- hexanoat							2,38 2,97 3,15 1,42

\*VS = sehr gering

\*\* M = mittel

Beispiel 15

Eine den in Beispiel 14 beschriebenen Bestandteil A enthaltende Formulierung, die als Katalysator Trimethyl-N-2-hydroxypropyl-ammonium-2-äthyl-hexanoat umfaßt, wird gelagert und periodisch untersucht, um die Beibehaltung der Aktivität festzustellen. Wie aus den in der folgenden Tabelle V angegebenen Ergebnissen zu ersehen ist, zeigt dieser Katalysator bei einer Alterungszeit von bis zu 70 Tagen keinen oder nur einen geringen Aktivitätsverlust.

Tabelle V

Katalysator- konzentration (Gewichts- teile)	Alterungs- dauer (Tage)	Creme- zeit (Sek)	Gel- zeit (Sek)	Klebfrei- zeit (Sek)	Steigzeit (Sek)
0,3	3	12	17	28	37
	21	12	16	28	37
	35	13	16	28	38
	70	12	15	27	38
0,4	3	12	17	24	36
	21	13	16	25	35
	35	12	16	25	34
	70	12	14	25	35

Die erfundungsgemäßen Katalysatoren sind mit jenen Bestandteilen verträglich, die im allgemeinen in Vormischungen und Formulierungen für Polyisocyanurat- und Polyurethan-polyisocyanurat-Harze verwendet werden, wie Flammenschutzmitteln, Treibmitteln, Pigmenten, Füllstoffen und dergleichen. Wegen des oberflächenaktiven Verhaltens dieser Katalysatoren und der verminderten Viskosität der sie enthaltenden Formulierungen wird die Notwendigkeit des Einsatzes von Lösungsmitteln oder Weichmachern auf ein Minimum gebracht oder beseitigt, so daß

609886 / 1044

sich vielfältigere Verarbeitungsmöglichkeiten ergeben.

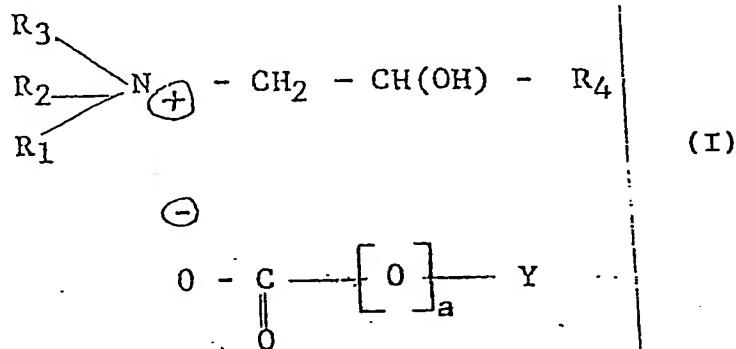
Die erfundungsgemäßen Katalysatoren können zur Förderung der Trimerisation von aromatischen Isocyanaten, wie Toluoldiisocyanat, 4,4'-Methylen-bisphenyl-isocyanat, polymeren Isocyanaten und dgl. verwendet werden. Sie können auch zur Trimerisation von aliphatischen Isocyanaten, wie Isophorondiisocyanat, Hexamethylendiisocyanat und Methylen-bis(cyclohexyldiisocyanat) sowie zur Trimerisation von Aralkylisocyanaten, wie Xylylen-diisocyanat und Acyl- und Sulfonyl-Isocyanaten eingesetzt werden.

Die erfundungsgemäßen Katalysatoren können auch zur Trimerisation der endständige Isocyanatgruppen aufweisenden, sogenannten Vorpolymeren (Prepolymeren) eingesetzt werden. Sie sind besonders gut geeignet für die Trimerisation von Isocyanaten in Gegenwart von verschiedenartigen Diolen, Triolen und anderen Polyolen mit einem breiten Bereich von Molekulargewichten und Hydroxylgruppengehalten, einschließlich der typischen Polyole auf der Grundlage von Polyäthern und Polyester und der Aminopolyole, die zur Herstellung von Polyurethanen und Polyisocyanuratharzen eingesetzt werden.

Die Konzentration der Katalysatoren in den Polyurethan-Formulierungen für die Herstellung von Polyisocyanurat-polyurethan-harzen und -schäumen kann im Bereich von 0,2 bis 2 Gewichtsteile pro 100 Teile des Polyols und vorzugsweise im Bereich von 0,5 bis 1,5 Teile pro 100 Teile des Polyols liegen. Für die Herstellung von Triphenylisocyanurat und anderen trimerisierten carbocyclischen Isocyanaten kann der Katalysator in einer Menge im Bereich von 1 bis 2 Teilen pro 100 Teile des Isocyanats eingesetzt werden.

P a t e n t a n s p r ü c h e

1) Verfahren zur Förderung von Kondensations- und/oder Polymerisationsreaktionen von organischen Isocyanaten bei der Herstellung von Urethan- bzw. Isocyanatgruppen aufwesenden Produkten, dadurch gekennzeichnet, daß man zur Förderung dieser Reaktionen eine katalytische Menge einer quartären Hydroxyalkylammoniumverbindung der allgemeinen Formel I



verwendet, in der

a

Null oder 1;

R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> und R<sub>3</sub>

unabhängig voneinander Alkylgruppen oder Hydroxyalkylgruppen mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, Cycloalkylgruppen mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen, Aralkylgruppen, Arylgruppen, Alkenylgruppen mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen oder Alkinylgruppen mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen oder

R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> und R<sub>3</sub>

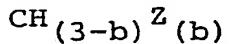
gemeinsam einen heterocyclischen Rest, wie einen Triäthylendiaminrest, einen Methyltriäthylendiaminrest, einen Chinuclidinrest einen N-Methylmorpholinrest, einen N-Äthyl-morpholinrest oder einen N,N'-Dimethyl-piperazinrest;

R<sub>4</sub>

ein Wasserstoffatom, eine Phenylgruppe, eine Alkylgruppe mit 1 bis 15 Kohlen-

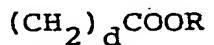
2631733

stoffatomen, eine Alkenylgruppe mit 2 bis 15 Kohlenstoffatomen, eine Alkinylgruppe mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, eine Hydroxyalkylgruppe mit 1 bis 9 Kohlenstoffatomen, eine Ketoalkylgruppe mit insgesamt 3 bis 15 Kohlenstoffatomen oder eine Alkoxyalkylgruppe mit insgesamt 2 bis 20 Kohlenstoffatomen; ein Wasserstoffatom, eine Alkylgruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, eine Alkenylgruppe mit 2 bis 15 Kohlenstoffatomen, eine Cycloalkylgruppe mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, eine Phenylgruppe, eine Alkylphenylgruppe mit 1 bis 9 Kohlenstoffatomen in der Alkylgruppe oder den an den Phenylring gebundenen Gruppen, eine Benzylgruppe, eine Alkylbenzylgruppe mit 1 bis 9 Kohlenstoffatomen in der Alkylgruppe oder den an den Ring gebundenen Gruppen oder eine Gruppe der allgemeinen Formel



worin

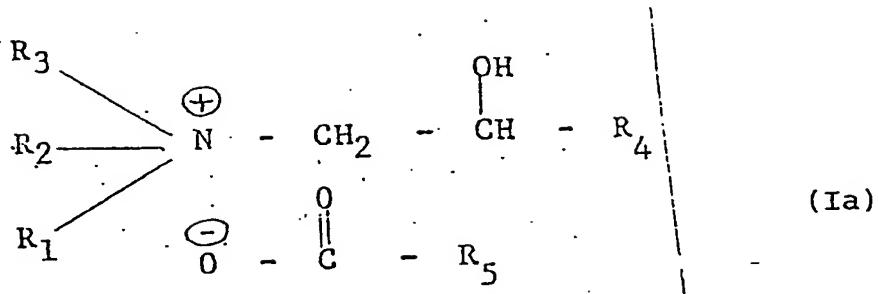
- b eine Zahl mit einem Wert von 1 bis 3 und
- z eine Hydroxygruppe, eine Cyanogruppe, ein Chloratom, eine Alkoxygruppe mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, eine Phenylgruppe oder eine Methoxyphenylgruppe oder
- z eine Gruppe der Formel



darstellen, in der d eine Zahl mit einem Wert von 0 bis 4 und R ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe mit bis zu 20 Kohlenstoffatomen darstellen,

bedeuten.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man eine quartäre Hydroxyalkylammoniumverbindung der allgemeinen Formel Ia



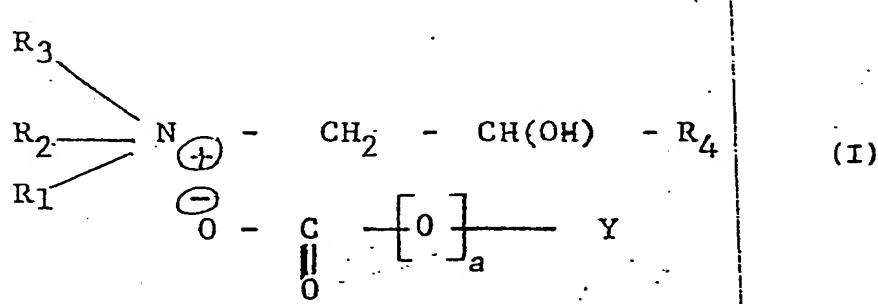
einsetzt, in der

R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> und R<sub>4</sub> die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen besitzen und

R<sub>5</sub> ein Wasserstoffatom, eine Alkylgruppe mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, eine Alkenylgruppe mit 2 bis 15 Kohlenstoffatomen, eine Benzylgruppe oder eine Methoxybenzylgruppe bedeutet.

3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man eine quartäre Hydroxyalkylammoniumverbindung der angegebenen allgemeinen Formel einsetzt, in der R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> und R<sub>4</sub> für kurzkettige Alkylgruppen mit bis zu 3 Kohlenstoffatomen stehen.
4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man als quartäre Ammoniumverbindung ein 2-Hydroxypropyl-trimethylammoniumsalz einer aliphatischen Carbonsäure mit insgesamt bis zu 10 Kohlenstoffatomen einsetzt.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß man eine quartäre Ammoniumverbindung einsetzt, die als Säure Ameisensäure, Isodecansäure oder 2-Äthylhexansäure enthält.
6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Verbindung der in Anspruch 1 angegebenen allgemeinen Formel I einsetzt, in der a den Wert Null besitzt.

7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man den definierten Katalysator zur Herstellung von geschäumten Kunststoffen durch Umsetzen einer organischen Isocyanatverbindung mit einem Polyol mit hohem Molekulargewicht verwendet.
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß man als Kunststoff einen Polyurethan oder ein Isocyanuratgruppen aufweisendes Material bildet.
9. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 3 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man zur Herstellung eines Polyurethankunststoffes ein Arylisocyanat mit einem Polyol mit hohem Molekulargewicht in Gegenwart einer katalytischen Menge einer quartären Hydroxyalkylammoniumverbindung der allgemeinen Formel I



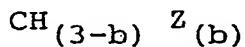
umgesetzt, in der

a, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> und R<sub>3</sub> die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen besitzen und

R<sub>4</sub> ein Wasserstoffatom, eine Phenylgruppe, eine Alkylgruppe mit 1 bis 15 Kohlenstoffatomen, eine Alkenylgruppe mit 2 bis 15 Kohlenstoffatomen, eine Alkinylgruppe mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, eine Hydroxyalkylgruppe mit 1 bis 9 Kohlenstoffatomen, eine Ketoalkylgruppe mit insgesamt 3 bis 15 Kohlenstoffatomen oder eine Alkoxygruppe mit insgesamt 2 bis 20 Kohlenstoffatomen und

Y

ein Wasserstoffatom, eine Alkylgruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, eine Alkenylgruppe mit 2 bis 15 Kohlenstoffatomen, eine Cycloalkylgruppe mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, eine Phenylgruppe, eine Alkylphenylgruppe mit 1 bis 9 Kohlenstoffatomen im Alkylteil oder den an den Phenylring gebundenen Gruppen, eine Benzylgruppe, eine Alkylbenzylgruppe mit 1 bis 9 Kohlenstoffatomen in der Alkylgruppe oder den an dem Ring gebundenen Gruppen oder eine Gruppe der folgenden allgemeinen Formel



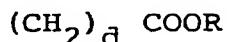
bedeuten,

in der

b eine Zahl mit einem Wert von  
1 bis 3 und

z eine Hydroxygruppe, eine Cyano-  
gruppe, ein Chloratom, eine  
Alkoxygruppe mit 1 bis 5 Kohlen-  
stoffatomen, eine Phenylgruppe  
oder eine Methoxyphenylgruppe dar-  
stellen oder

Z eine Gruppe der folgenden Formel



darstellt, in der d eine Zahl mit  
einem Wert von 0 bis 4 und R ein  
Wasserstoffatom oder eine Alkyl-  
gruppe mit bis zu 20 Kohlenstoff-  
atomen bedeuten.

10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß man als quartäre Ammoniumverbindung der angegebenen allgemeinen Formel ein 2-Hydroxypropyltrimethylammoniumsalz einer aliphatischen Carbonsäure einsetzt.
11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß man ein mit Ameisensäure oder einer Octansäure gebildetes Salz verwendet.
12. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß man als quartäre Verbindung der angegebenen allgemeinen Formel ein Salz der Glykolsäure verwendet.
13. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß man zur Herstellung von geschäumten Polyisocyanuratharzen ein organisches Isocyanat mit einem Polyol mit hohem Molekulargewicht in Gegenwart eines Treibmittels und einer katalytischen Menge der in Anspruch 9 definierten quartären Hydroxyalkylammoniumverbindung umsetzt.
14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß man eine quartäre Hydroxyalkylammoniumverbindung der angegebenen allgemeinen Formel einsetzt, in der  $R_1$ ,  $R_2$  und  $R_3$  für kurzkettige Alkylgruppen mit bis zu 3 Kohlenstoffatomen stehen.
15. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Verbindung der definierten allgemeinen Formel einsetzt, in der  $R_4$  eine kurzkettige Alkylgruppe mit bis zu 3 Kohlenstoffatomen bedeutet.
16. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Verbindung der angegebenen allgemeinen Formel einsetzt, in der  $R_4$  eine Methylgruppe darstellt.

17. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß man als quartäre Ammoniumverbindung der angegebenen allgemeinen Formel ein Salz aus einer aliphatischen Säure und einer Hydroxyalkyl-trimethylammoniumverbindung verwendet.
18. Verfahren nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Salz der Ameisensäure, einer Fettsäure mit 8 bis 10 Kohlenstoffatomen oder der 2-Äthylhexansäure verwendet.
19. Verfahren zum Trimerisieren eines carbocyclischen Isocyanats, dadurch gekennzeichnet, daß man die Trimerisation durch Zugabe einer katalytischen Menge eines vollständig substituierten quartären Ammoniumcarboxylatsalzes, das 1 bis 2 Hydroxyalkylgruppen an das quartäre Stickstoffatom gebunden aufweist, fördert.

609886/1044

ORIGINAL INSPECTED

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)